

Alkydharzemulsionen für Decklacke

Die Erfindung betrifft Alkydharzemulsionen für Decklacke insbesondere mit einem erhöhten Feststoffgehalt sowie ein Verfahren zu deren Herstellung in einer gegebenenfalls auch lösungsmittel- und/oder neutralisationsmittelfreien Form.

In den letzten Jahren sind wasserverdünnbare Bindemittel für Lacke und andere Beschichtungsmittel in verschiedener Form im wesentlichen aus ökologischen Gründen entwickelt worden. Die für höherwertige Anstrichmittel wie Decklacke auf Holz und Metall verwendeten wäßrigen Dispersionen von Alkydharzen, im Folgenden durchweg als "Alkydharzemulsionen" bezeichnet, besitzen aus Gründen der Herstellung, der Stabilisierung oder ihrer weiteren Verarbeitung einen Festkörper-Massenanteil von maximal 45 % und Anteile an organischen Lösemitteln und/oder an flüchtigen Neutralisationsmitteln, wie Aminen und Ammoniak.

Diese Anteile können zwar, wie in der US 3,269,967 oder US 3,440,193 beschrieben, bei Verwendung von Emulgatoren wie Alkylphenoläthoxylaten und Fettalkoholäthoxylaten vermindert werden, doch werden durch diese niedermolekularen Stoffe, die im gehärteten Film unverändert vorliegen, die Eigenschaften der gebildeten Filme wie Trocknung, Härte, Glanz, Wasser- und Wetterfestigkeit negativ beeinflusst. Daher können diese Bindemittel nicht für Decklacke verwendet werden.

In den österreichischen Patentschriften AT-B 325 742, 333 035 und 336 277 wird der Einsatz von mit Polyäthylenglykol modifizierten Emulgatorharzen zur Emulgierung von Alkydharzen beschrieben, wodurch die genannten Nachteile weitgehend vermieden werden sollen. Zur Erzielung von stabilen Emulsionen benötigen diese Bindemittel aber neben einem höheren Anteil an Emulgatorharz auch Neutralisationsmittel zur Stabilisierung sowie auch organische Hilfslösungsmittel. Dadurch zeigen die mit solchen Bindemittlemulsionen erhaltenen Filme ebenfalls Mängel in der Trocknung, Wasser- und Wetterfestigkeit.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Diese Nachteile konnten auch durch die Verwendung von ungesättigten Polyurethanen als Emulgatoren, wie sie in dem Dokument DE-A 43 06 946 beschrieben sind, nicht behoben werden.

Die Verwendung von Alkoxypolyäthylenglykol (Polyäthylenglykolmonoalkyläther) zur Emulgierung führt nach der Lehre der US-A 3,457,206 ebenfalls nur in Verbindung mit der Neutralisation freier Carboxylgruppen mit Alkanolaminen oder Alkalihydroxiden zu wäßrigen Alkydharzen, die sich für feststoffreiche Anstrichmittel aber nicht eignen.

Nach der Lehre der WO-A 94/18260 können durch Verwendung von Alkoxypolyäthylenglykol auch ohne Neutralisation saurer Gruppen wasserlösliche Harze erhalten werden, die als Dispergiermittel oder Holzschutzmittel Verwendung finden. Diese Harze enthalten Methoxypolyäthylenglykol in leicht verseifbarer Form gebunden und können erst kurz vor der Anwendung mit Wasser verdünnt werden. Sie eignen sich als Alleinbindemittel nicht für wetterfeste, glänzende Beschichtungen, wie man sie von Alkydharzdecklacken erwartet.

In der EP-A 1 092 742 wurde beschrieben, daß man feststoffreiche, wäßrige Emulsionen von Alkydharzen ohne zusätzliche Neutralisation und Lösemittel erhält, wenn die Herstellung der Emulsionen durch Verwendung von besonders aufgebauten Emulgatorharzen auf der Basis einer Polyhydroxylkomponente aus der Klasse der Zuckeralkohole, die zu einem Ringschluß durch Dehydratisierung befähigt sind, einem Alkoxypolyäthylenglykol und von Mono- und Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden erfolgt. Durch den speziellen Aufbau des Emulgatorharzes und ausschließliche Verwendung von cycloaliphatischen Dicarbonsäuren wird eine ausreichend hohe Verseifungsbeständigkeit der wäßrigen Lösung und eine Verträglichkeit mit den zu emulgierenden Alkydharzen erreicht, die es erlauben, lösungsmittelfreie Alkydharze in Form ihrer Schmelze zu emulgieren. Die nach diesem Verfahren hergestellten Alkydharzemulsionen können aber nur bedingt für hochglänzende und gilbungsarme pigmentierte Decklacke verwendet werden, weil das verwendete Emulgierharz Glanzhaltung und Gilbung des Lackes unter Bewitterungsbedingungen ungünstig beeinflusst.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man feststoffreiche, wäßrige Emulsionen von Alkydharzen ohne zusätzliche Neutralisation und ohne Zusatz von Lösungsmitteln erhält, wenn die Herstellung der Emulsionen durch Verwendung von neuen, besonders aufgebauten Emulgierharzen und bei bestimmten Verfahrensbedingungen erfolgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß Alkydharzemulsionen für Decklacke enthaltend ein nicht wasserlösliches Alkydharz **A** und ein als Emulgierharz verwendetes wasserlösliches Alkydharz **B**, das ein Veresterungsprodukt ist aus einem Alkydharz **Ba**, das mit dem zu emulgierenden Alkydharz **A** mindestens in einem Massenverhältnis-Bereich von **Ba** zu **A** von 2 : 98 bis 50 : 50 homogen mischbar ist, und einem Addukt **Bb** aus einem C₁-C₄-Alkoxypolyäthylenglykol **Bba** und einem cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrid **Bbb** in einem Stoffmengenverhältnis von **Bba** zu **Bbb** von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren, bei dem

- im ersten Schritt Massenanteile von
70 % bis 95 % eines C₁-C₄-Alkoxypolyäthylenglykols **Bba** mit einer gewichtsmittleren molaren Masse M_w von 500 g/mol bis 4000g/mol, und
5 % bis 30 % eines cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrids **Bbb** in einem Stoffmengenverhältnis von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol gemischt werden, und in Gegenwart eines Katalysators unter Öffnung des Säureanhydrids zu einem Addukt **Bb** umgesetzt werden,
- im zweiten Schritt ein Massenanteil von 40 bis 75 % des Addukts **Bb** mit einem Massenanteil von 25 bis 60 % des Alkydharzes **Ba** verestert wird, wobei die Summe der genannten Massenanteile in der Reaktionsmischung 100 % ergibt, unter Bildung eines Alkydharzes **B**,
- im dritten Schritt das Alkydharz **B** mit Wasser gemischt wird, wobei in der Mischung ein Massenanteil des Alkydharzes von 30 bis 60 % vorliegt, und die Mischung eine dynamische Viskosität, gemessen bei 23 °C und einem Schergefälle von 100 s⁻¹, von 5 Pa·s bis 50 Pa·s aufweist, und

im vierten Schritt das Alkydharz A mit der Mischung von Wasser und dem Alkydharz B aus dem dritten Schritt bei einer Temperatur unter 100 °C gemischt und die resultierende Alkydharzemulsion durch Zugabe von Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 40 % bis 75 % und einer dynamischen Viskosität von 200 mPa·s bis 3000 mPa·s verdünnt wird.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Alkydharzemulsionen zur Herstellung von wasserverdünnbaren Lacken oder Lasuren, insbesondere als Bindemittel zur Beschichtung von Substraten ausgewählt aus Textilien, mineralischen Materialien, Metallen und Holz.

Unter "homogen mischbar" oder "verträglich" wird hier ein System aus mindestens zwei Komponenten verstanden, das im gesamten betrachteten Zusammensetzungsbereich einphasig ist. Unter "wasserlöslich" wird hier ein Stoff verstanden, der mit Wasser eine einphasige flüssige Mischung bildet, in der mindestens ein Massenanteil von 5 % des gelösten Stoffes enthalten sind. Stoffe, auf die diese Bedingung nicht zutrifft, werden als "wasserunlöslich" bezeichnet.

Geeignete Alkydharze A sind mit natürlichen Fetten, Ölen und/oder synthetischen Fettsäuren modifizierte Polyesterharze, hergestellt durch Veresterung mehrwertiger Alkohole, von denen einer mindestens dreiwertig sein muß, mit mehrbasischen Carbonsäuren sowie den genannten Fetten, Ölen und/oder Fettsäuren.

Zu den bevorzugten Alkydharzen A zählen kurz-, mittel- oder langölige Alkydharze mit einem Ölgehalt (Massenanteil von Ölen in der Mischung der Ausgangsprodukte) von 25 % bis 75 %, die gegebenenfalls in bekannter Weise, z.B. durch Monocarbonsäuren wie Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Harzsäuren, wie sie zum Beispiel im Kolophonium vorliegen, oder verzweigte Carbonsäuren wie z.B. 2-Äthylhexansäure, Isononansäure und Versaticsäure, oder Hartharze, wie Kolophoniumharze oder Phenolharze oder durch den Einbau von Urethangruppen modifiziert sein können. Selbstverständlich können auch

Gemische dieser Harze zum Einsatz kommen, sofern sie in dem vorgesehenen Bereich der Zusammensetzung homogen mischbar sind.

Für oxidativ trocknende Alkydharze werden ungesättigte Fettsäuren oder Öle mit einer Jodzahl von mindestens 100 cg/g, vorzugsweise von 120 cg/g bis 200 cg/g bevorzugt, wobei isolierte und konjugierte Doppelbindungen vorliegen können. Sie werden beispielsweise aus pflanzlichen Quellen wie Sojaöl, Fischöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Safloröl und Baumwollsaatöl gewonnen oder entstammen der Tallödestillation. Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen werden durch katalytische Isomerisierung von natürlichen Fettsäuren oder aus dehydratisiertem Rizinusöl gewonnen. Konjugiertes Öl wird bevorzugt durch Dehydratisierung von Rizinusöl erhalten.

Die Jodzahl ist gemäß DIN 53 241-1 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_1 an Jod, die unter Entfärbung an die olefinischen Doppelbindungen einer zu untersuchenden Probe addiert wird, und der Masse m_B dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "g/(100 g)" oder "cg/g".

Daneben können teilweise oder vollständig auch gesättigte Öle oder gesättigte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen verwendet werden, sofern eine oxidative Trocknung des erhaltenen Harzes nicht beeinträchtigt wird.

Der Aufbau und die Herstellung dieser Harze sind dem Fachmann bekannt und in der einschlägigen Fachliteratur beschrieben. Die Harze werden vorteilhafterweise unverdünnt (in ihrer 100 %igen Form) eingesetzt.

Die Alkydharze **Ba** sind bevorzugt mit den Alkydharzen **A** identisch oder enthalten ebenfalls bevorzugt die gleichen Stoffe als Ausgangsprodukte, wobei sich die Zusammensetzung nur quantitativ, nicht jedoch qualitativ unterscheidet (also nur die Menge, nicht jedoch die Art der Zusammensetzung). Erfindungsgemäß ist es erforderlich, daß sie mit den Alkydharzen **A** homogen mischbar sind zumindest in dem Bereich der Zusammensetzungen von

Massenanteilen von 2 % bis 50 % des Harzes **Ba** in der Mischung mit dem Alkydharz **A**. Bevorzugt weist das Alkydharz **Ba** eine Hydroxylzahl von mindestens 30 mg/g auf.

Die Hydroxylzahl ist gemäß DIN EN ISO 4629 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Hydroxylgruppen aufweist wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_{B} dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Das C₁-C₄- Alkoxypolyäthylenglykol **Bba** ist ein einseitig veräthertes Polyäthylenglykol mit einer gewichtsmittleren molaren Masse von ca. 500 g/mol bis ca. 4000 g/mol, bevorzugt von 750 g/mol bis 3800 g/mol, und insbesondere von 900 g/mol bis 2500 g/mol. Der Verätherungsalkohol ist ausgewählt aus den linearen und verzweigten aliphatischen Alkoholen mit einem bis vier Kohlenstoffatomen, also Methanol, Äthanol, n- und iso-Propanol und n-, sek-, iso- und tert.-Butanol. Bevorzugt sind die mit Methanol einfach verätherten Polyäthylenglykole.

Die cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydride **Bbb** sind insbesondere Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und ihre Alkylderivate wie z.B. Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid. Überraschenderweise haben sich Bernsteinsäure- und Maleinsäureanhydrid nicht bewährt, sie ergeben wie Phthalsäureanhydrid eine höhere Verseifungsrate und eine schlechtere Stabilität der Alkydharzemulsionen.

Die Komponenten **Bba** und **Bbb** werden in einem Stoffmengenverhältnis von **Bba** zu **Bbb** von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol eingesetzt, bevorzugt ist dies Verhältnis 0,97 : 1,03 bis 1,03 : 0,97, und insbesondere 0,99 : 1,01 bis 1,01 : 0,99.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im ersten Schritt Massenanteile von 70 % bis 95 %, bevorzugt 75 % bis 94 %, und insbesondere 80 % bis 93 % des Alkoxypolyäthylenglykols **Bba** mit 5 % bis 30 %, bevorzugt 6 % bis 25 %, und insbesondere 7 % bis 20 % des Dicarbonsäureanhydrids **Bbb** in einem Stoffmengenverhältnis von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol gemischt, und in Gegenwart eines Katalysators unter Öffnung des Säure-

anhydrids zu einem Addukt **Bb** umgesetzt. Je nach den molaren Massen der Komponenten **Bba** und **Bbb** stellt sich ein Stoffmengenverhältnis ein, das bevorzugt 0,97 : 1,03 bis 1,03 : 0,97, und insbesondere 0,99 : 1,01 bis 1,01 : 0,99 beträgt. Dabei wird zunächst eine Mischung der genannten Komponenten hergestellt und diese dann bevorzugt unter Zusatz eines Katalysators, insbesondere eines tertiären Amins, auf eine Temperatur von 100 °C bis 180 °C, bevorzugt 120 °C bis 170 °C und insbesondere 130 °C bis 160 °C erhitzt. Die Umsetzung wird solange vorgenommen, bis in regelmäßigen Abständen entnommene Proben keine Änderung der Säurezahl der Reaktionsmischung mehr zeigen.

Die Säurezahl ist gemäß DIN EN ISO 3682 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der Masse m_{B} dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Im zweiten Schritt wird ein Massenanteil von 40 % bis 75 %, bevorzugt 42 % bis 70 %, insbesondere 45 % bis 65 % des Addukts **Bb** mit einem Massenanteil von 25 % bis 60 %, bevorzugt 30 % bis 58 %, insbesondere 35 % bis 55 %, des Alkydharzes **Ba** verestert, wobei die Summe der genannten Massenanteile in der Reaktionsmischung 100 % ergibt, unter Bildung eines Alkydharzes **B**. Diese Umsetzung wird bevorzugt anschließend an die Bildung des Addukts **Bb** in demselben Reaktionsgefäß vorgenommen. Die Veresterung erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur von ca. 180 °C bis ca. 260 °C, bevorzugt ca. 200 bis ca. 240 °C, und bevorzugt in Gegenwart von Schleppelement wie Xylol unter azeotroper Destillation und Rückführung des Schleppelements. Die Veresterung wird solange fortgesetzt, bis eine dann entnommene Probe eine Säurezahl von maximal 3 mg/g aufweist.

Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird im dritten Schritt das erhaltene Alkydharz **B** mit Wasser gemischt, wobei in der Mischung ein Massenanteil des Alkydharzes von 30 % bis 60 % vorliegt, und die Mischung eine dynamische Viskosität, gemessen bei 23 °C und einem Schergefälle von 100 s⁻¹, von 5 Pa·s bis 50 Pa·s aufweist.

Im zweiten Schritt kann das Alkydharz B während der Veresterung gegebenenfalls mit Monocarbonsäuren wie Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Harzsäuren, wie sie im Kolophonium vorliegen, oder verzweigten Carbonsäuren wie z.B. 2-Äthylhexansäure, Isononansäure oder Versaticsäure modifiziert werden.

Im vierten Schritt wird das Alkydharz A in die Mischung von Wasser und dem Alkydharz B aus dem dritten Schritt bei einer Temperatur unter 100 °C eingerührt, und die resultierende Alkydharzemulsion durch Zugabe von Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 40 % bis 75 % und einer dynamischen Viskosität von 200 mPa·s bis 3000 mPa·s verdünnt.

Die Komponenten A und B werden in einem Verhältnis von 70 % bis 95 %, bevorzugt 75 % bis 93 %, und insbesondere 80 % bis 91 % der Komponente A und 5 % bis 30 %, bevorzugt 7 bis 25 %, und insbesondere 9 % bis 20 % der Komponente B, jeweils bezogen auf die Masse des Feststoffs, bei einer Temperatur bis ca. 100 °C gemischt. Nach gründlicher Homogenisierung kann die so erhaltene Emulsion auf den gewünschten Feststoffgehalt verdünnt werden, wobei sie bei Zugabe einer weiteren Menge von Wasser einen gleichmäßigen Viskositätsabfall zeigt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können als Komponente A auch aufgeschmolzene Festharze mit einer Temperatur bis zu 120 °C zur kalten, wäßrigen Lösung des Emulgatorharzes B zugegeben werden, sodaß eine Mischtemperatur von maximal 100 °C erreicht wird. Auch die Zugabe der wäßrigen Emulgierharzlösung zum aufgeschmolzenen Festharz A ist möglich, sofern dadurch eine Mischtemperatur von 100 °C nicht überschritten wird.

Während der Mischung der Komponenten A und der wäßrigen Lösung von B bildet sich sofort eine Öl-in-Wasser-Emulsion, wodurch bereits nach kurzer Homogenisierung die erhaltene Emulsion auf den gewünschten Feststoffgehalt verdünnt werden kann. Somit treten auch nicht die in herkömmlichen Verfahren - bei welchen ein Emulgator bzw. Emulgatorharz mit dem zu emulgierenden Harz vor der Wasserzugabe gemischt werden - beobachteten Viskositätsmaxima oder Gelzustände auf, welche eine Homogenisierung verhindern oder

zumindest erschweren können. Auch neigen die bekannten Emulgatorharze und die einfach aufgebauten Emulgatoren wie Fettalkoholäthoxylate und äthoxylierte Sorbitanester bei der Herstellung der benötigten wäßrigen Emulgierlösung schon bei niedrigem Feststoffanteil zur Gelbildung, wodurch eine Mischung der Emulgatorlösung mit dem wasserunlöslichen Alkydharz A und dessen Emulgierung so wie dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht gelingt.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Alkydharze B und des beschriebenen Verfahrens können unterschiedliche als Bindemittel für Beschichtungsmaterialien dienende wasserunlösliche Alkydharze A in stabile und für die weitere Verarbeitung bzw. Anwendung geeignete wäßrige Emulsionen übergeführt werden.

Erfindungsgemäß ist es weiter bevorzugt, die Säurezahl der Alkydharze A und/oder Ba vor der weiteren Verarbeitung durch Reaktion mit einem Monoepoxid wie Versaticsäureglycidylester auf maximal 5 mg/g, bevorzugt auf bis zu 3 mg/g zu reduzieren.

Das als Komponente B verwendete wasserlösliche Alkydharz dient als Emulgierharz in Form seiner wäßrigen Lösung mit einem Festkörper-Massenanteil von 30 % bis 60 % und einer dynamischen Viskosität von 5 bis 50 Pa.s. Der pH-Wert dieser Lösung dieses Alkydharzes beträgt 3 bis 5, hat aber bei den erfindungsgemäßen Produkten nur geringen Einfluß auf die Stabilität der erzielten Emulsion. Diese Lösungen des Alkydharzes B zeichnen sich durch eine konstante Viskosität und nur geringem Anstieg der Säurezahl während einer Lagerung von vier Wochen bei 40 °C aus.

Bei der Veresterung des Addukts Bb aus dem Alkoxypolyäthylenglykol Bba und dem cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrid Bbb mit einem, dem zu emulgierenden Alkydharz A gleichartigem oder mit ihm bevorzugt in jedem Verhältnis verträglichen Alkydharzes Ba mit einer Hydroxylzahl von bevorzugt mindestens 30 mg/g entsteht ein Emulgierharz, mit dessen Hilfe überraschenderweise Alkydharzemulsionen für hochglänzende, pigmentierte Decklacke erzielt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Emulsionen können je nach Art des emulgierten Alkydharzes als Bindemittel für Lacke, die auch mit (an)organischen Pigmenten und Füllstoffen pigmentiert sein können, sowie für Beschichtungsmittel von Textilien oder mineralischen Materialien u.ä. eingesetzt werden. Auf dem Anstrichsektor lassen sich auf Basis der erfindungsgemäßen Emulsionen Klarlacke, Lasuren, Grundierungen und Decklacke formulieren.

Für die Beschichtung von Werkstücken aus Eisen oder Stahl werden die Emulsionen vorzugsweise mit einem pH-Wert von über 7 eingesetzt, um die bei der Verwendung von sauren wäßrigen Lacksystemen auftretende Flugrostbildung zu vermeiden. Die Einstellung des pH-Wertes mit Alkali- oder Erdalkalihydroxiden kann in jeder Phase des Verfahrens erfolgen, auf die Stabilität der Emulsion hat sie keinen Einfluß.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit "%" Massenanteile (Quotient der Masse des betreffenden Stoffes und der Masse der Mischung), soweit nicht anders angegeben. Konzentrationsangaben in "%" sind Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung (Masse des gelösten Stoffes, dividiert durch die Masse der Lösung). Die Messungen der Viskosität wurden gemäß DIN ISO 3219 bei 23 °C und einer Scherrate von 25 s⁻¹ durchgeführt. Die Bestimmung des Festkörper-Massenanteil erfolgte nach DIN 55671 bei einer Temperatur von 120 °C und einer Verweildauer im Umluftofen von 5 Minuten.

Beispiele

In den Beispielen wurden folgende Produkte eingesetzt:

Komponente A

Als Komponente A wurden handelsübliche Alkydharze in lösungsmittelfreier Form eingesetzt. In Tabelle 1 sind ihre Beschreibung und Kennwerte zusammengefaßt.

Tabelle 1 Zusammensetzungen der Alkydharze (Massenanteile in der Reaktionsmischung, bezogen auf die Masse des Harzes in cg/g)

Alkydharz A und Ba		A1	A2	A3
Sonnenblumenölfettsäure		40		
Tallölfettsäure			47	
Sojaöl				62
Benzoessäure		18		
p-tert.-Butylbenzoessäure			12	
Phthalsäureanhydrid		25	24	24,5
Pentaerythrit		25	24	16
Ausbeute	in g	100	100	100
Säurezahl	in mg/g	< 5	< 5	< 5
OH-Zahl	in mg/g	70	80	80

Komponente B

Als Alkydharze **Ba** für Komponente **B** wurden die gleichen Alkydharze wie für **A** in lösungsmittelfreier Form eingesetzt. In Tabelle 1 sind ihre Beschreibung und Kennwerte zusammengefaßt.

Beispiel 1 Addukte **Bb**

In einem üblichen Kunstharzreaktor wurden die in Tabelle 2 angegebenen Massen an Methoxypolyäthylenglykolen (die Typ-Angabe ist die gewichtsmittlere molare Masse des Monoäthers in g/mol) und Tetrahydrophthalsäureanhydrid unter Zusatz eines Massenanteils von 0,1 % Triäthylamin als Katalysator auf 150 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde gehalten, bis eine konstante Säurezahl laut Tabelle 2 erreicht wurde.

Tabelle 2 Massenanteil der Reaktanden in cg/g

Addukt Bb	Bb1	Bb2
Methoxypolyäthylenglykol 2000	92,9	
Methoxypolyäthylenglykol 1000		86,8
Tetrahydrophthalsäureanhydrid	7,1	13,2
Säurezahl	in mg/g	26,5
		49,0

Beispiel 2 Emulgatorharze B

Im gleichen Kunstharzreaktor wurden die in Tabelle 3 genannten Alkydharze mit den Addukten Bb1 und Bb2 aus Beispiel 1 auf 220 °C erhitzt und 10 % der Masse der Reaktionsmischung an Xylol zugegeben. Nach einer Azeotropdestillation bei 230 °C mit Xylol als Kreislaufmittel und anschließender Destillation unter vermindertem Druck zur Entfernung des Kreislaufmittels wurden lösungsmittelfreie Produkte mit einer Säurezahl von weniger als 3 mg/g und einer dynamischen Viskosität (mit Wasser auf 50% verdünnt, DIN EN ISO 3219, gemessen bei 23 °C), von 5 bis 25 Pa·s, wie in Tabelle 3 angegeben, erhalten. Nach einer Lagerung bei 40 °C während 2 Wochen blieb die Viskosität der Lösungen praktisch unverändert.

Tabelle 3 Herstellung der Emulgatorharze (eingesetzte Massen in g, Bezeichnung der eingesetzten Reaktanden)

Emulgatorharz		B1	B2	B3	B4
Alkydharz		40,9 (A1)	40,9 (A2)	40,9 (A3)	40,2 (A3)
Addukt		64,4 (Bb1)	64,4 (Bb1)	64,4 (Bb1)	55,8 (Bb2)
Ausbeute	in g	100	100	100	100
Säurezahl	in mg/g	1,5	2,3	1,8	1,0
Dyn. Viskosität,	in mPa·s	9500	15000	25000	5000

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel: Emulgatorharz auf der Basis von Phthalsäureanhydrid)

56 kg Tallölfettsäure, 41 kg Pentaerythrit, 64 kg Phthalsäureanhydrid, und 0,2 kg Dibutylzinndilaurat als Katalysator wurden auf 180 °C erhitzt und 330 kg Methoxypolyäthylenglykol mit einer gewichtsmittleren molaren Masse von 2000 g/mol zugegeben und weiter auf 230 °C geheizt. Nach einer Azeotropdestillation bei 230 °C mit Xylol als Kreislaufmittel und anschließender Destillation unter vermindertem Druck zur Entfernung des Kreislaufmittels wurden 500 kg eines lösungsmittelfreien Produkts mit einer Säurezahl von 3 mg/g und einer dynamischen Viskosität (mit Wasser auf 50 % verdünnt, 23 °C) von 3600 mPa·s erhalten. Nach einer Lagerung bei 40 °C während 2 Wochen war die Viskosität der Lösung auf 820 mPa·s abgefallen und die Säurezahl auf 6,6 mg/g angestiegen. Die frische Lösung war zwar als Emulgierharzkomponente für die Alkydharze A1, A2 und A3 geeignet, doch wurde eine erheblich geringere Lagerstabilität der daraus hergestellten Alkydharzemulsionen erreicht. So wurde bereits bei einer Lagerung von 1 Woche bei Raumtemperatur ein Ansteigen der Säurezahl und Absetzen der Emulsion beobachtet.

Beispiel 4

Die erfindungsgemäße Herstellung der Emulsionen erfolgte in den in Tabelle 4 angegebenen Mengenverhältnissen. In einem üblichen Kunstharzreaktor mit Ankerrührwerk wurde die Komponente B aus Beispiel 2 vorgelegt und die auf 80 °C vorgewärmte Komponente A innerhalb von 2 Stunden unter Rühren zugegeben.

Nach weiterer einstündiger Homogenisierung wurde durch langsame Zugabe von Wasser auf den gewünschten Feststoffgehalt verdünnt und auf 30 °C abgekühlt.

Tabelle 4 Herstellung der Alkydharzemulsionen (eingesetzte Massen in g, Bezeichnung der verwendeten Harze)

Alkydharzemulsion	4-1	4-2	4-3	4-4
Alkydharz A	89 (A1)	89 (A2)	88 (A3)	88 (A3)
Emulgatorharz B	11 B1	11 B2	12 B3	12 B4
entionisiertes Wasser	66,7	66,7	66,7	66,7
dynamische Viskosität in mPa·s	800	1100	180	80
Festkörper-Massenanteil in %	60	60	60	60
Anwendung	Decklack	Decklack	Bautenlack	Bautenlack

Eine allfällige Einstellung des pH-Wertes auf ca.7 erfolgte durch Zugabe von kleinen Mengen einer 5 %igen Lithiumhydroxidlösung.

Tabelle 4 enthält auch Angaben über die Anwendung der Emulsionen. Diese sind dem Fachmann geläufig und richten sich nach den Empfehlungen der Harzhersteller.

So wurden die oxidativ trocknenden Systeme mit Kobalt-Zirkon-Kombinationstrocknern (6 % Co- und 9 % Zr-Metallgehalt) versetzt und die Trocknung und Filmbeschaffenheit im Vergleich zueinander beurteilt.

Alle Emulsionen ergaben Filme, welche einem lösemittelhaltigen System in Trocknungseigenschaften und Filmbeschaffenheit entsprachen. Die Stabilität der Emulsionen wurde durch Lagerung bei 40 °C und 50 °C sowie 3 Gefrier-Tau-Zyklen bestimmt. Alle erfindungsgemäßen Emulsionen waren nach 240 Stunden (50 °C). bzw. nach 600 Stunden (40 °C) noch in Ordnung. Nach 3 Gefrier-Tau-Zyklen zeigten sich keine signifikanten Veränderungen der Emulsionen.

Beispiel 5 Herstellung von wasserverdünnbaren Lacken

Aus den Alkydharzemulsionen der Beispiele 4-1 bis 4-4 wurden in nachfolgender Weise Weißlacke unter Verwendung geeigneter Pigmentpasten in folgender Formulierung (Angaben für 100 g Lack) hergestellt:

53,0 g Alkydharzemulsion (Beispiel 4-1 bis 4-4, 60 %ig)
0,50 g Sikkativkombination (6 % Co, 9 % Zirkon, gelöst in Testbenzin)
0,20 g Verlaufs-/ Antikrateradditiv (Acrylpolymer)
0,20 g Entschäumer (Mineralölbasis)
0,80 g Rheologie-Additiv (Polyurethanverdicker)
36,4 g Pigmentpaste (siehe unten)
8,90 g entionisiertes Wasser

Das Bindemittel wurde vorgelegt, anschließend die Pigmentpaste und die Additive langsam und portionsweise eingerührt, und zum Schluß mit Wasser auf die gewünschte Viskosität eingestellt.

Pigmentpaste (Zusammensetzung von 100 g der Pigmentpaste):

17,4 g entionisiertes Wasser
3,6 g Dispergiermittel (nichtionisches Polymer)
1,7 g Propylenglykol
0,8 g Verlauf- und Benetzungsmittel (Acrylpolymer)
1,9 g Entschäumer (Wachsemulsion)
69,3 g Titandioxid (Rutiltyp, 94 % TiO_2 , Dichte 4,0 g/cm³)
5,3 g Rheologieadditiv (Polyurethanverdicker)

Die Bestandteile wurden in der angegebenen Reihenfolge eingerührt und anschließend ca. dreißig Minuten in einer Perlmühle dispergiert.

Die Lacke wiesen einen Festkörper-Massenanteil von ca. 57 % auf, und hatten eine Viskosität gemäß ASTM D 4287-88 bei einer Scherrate von 10000 s^{-1} und 23°C von ca. $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, die Viskosität gemäß ASTM D 562 bei 23°C in "Krebseinheiten" betrug ca. 88 KU. Das Verhältnis der Massen von Pigment und Bindemittel betrug ca. 0,8 : 1, der pH-Wert gemäß DIN 53785 bei 23°C , 10 %ige wäßrige Verdünnung betrug ca. 7,0.

Die Klebfreizeit, gemessen an einer Beschichtung mit $152 \text{ }\mu\text{m}$ Aufziehschicht, bei Raumtemperatur (20°C) war ca. 3 Stunden

Die Lacke wurden auf vorgrundierte Bleche aufgetragen und nach einer Lufttrocknung von ca. 24 Stunden bei Raumtemperatur unter anderem auf Glanz und Glanzschleier beurteilt. Die mit den erfindungsgemäß hergestellten Alkydharzemulsionen formulierten Lacke zeigen einen sehr guten Glanz, bei einem Meßwinkel von 20° wurden Glanzwerte größer als 90 % erreicht. Nach 1 Monat Lagerung der beschichteten Bleche bei Raumtemperatur wurde ein durchschnittlicher Glanzabfall von weniger als 5 % gefunden. Bei Dunkellagerung von beschichteten Blechen im Vergleich zu entsprechenden, in Lösungsmitteln gelösten Alkydharzen trat während 3 Monaten Lagerzeit keine stärkere Dunkelgilbung auf, während Lacke auf der Basis von mit Amin neutralisierten sauren Alkydharzen eine signifikant stärkere Dunkelgilbung aufwiesen.

Neben Weißlacken wurden auch Buntlacke und Klarlacke nach einer der angegebenen Rezeptur ähnlichen Formulierung oder in Kombination mit Acrylharzdispersionen hergestellt. Diese zeichneten sich durch guten Verlauf und hohe Fülligkeit des Lackes aus.

Patentansprüche

1. Alkydharzemulsionen für Decklacke enthaltend ein nicht wasserlösliches Alkydharz **A** und ein als Emulgierharz verwendetes wasserlösliches Alkydharzes **B**, das ein Veresterungsprodukt ist aus einem Alkydharz **Ba**, das mit dem zu emulgierenden Alkydharz **A** mindestens in einem Massenverhältnis-Bereich von **Ba** zu **A** von 2 : 98 bis 50 : 50 homogen mischbar ist, und einem Addukt **Bb** aus einem C₁-C₄- Alkoxypolyäthylenglykol **Bba** und einem cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrid **Bbb** in einem Stoffmengenverhältnis von **Bba** zu **Bbb** von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol.
2. Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in ihrem Feststoffanteil einen Massenanteil von
70 % bis 95 % des nicht wasserlöslichen Alkydharzes **A** und
5 % bis 30 % des als Emulgierharz verwendeten wasserlöslichen Alkydharzes **B** enthalten.
3. Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkydharz **B** ein Veresterungsprodukt ist aus Massenanteilen von 25 % bis 60 % des Alkydharzes **Ba** und 40 % bis 75 % des Addukts **Bb**.
4. Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkydharz **A** einen Ölgehalt von 25 % bis 75 % und eine Säurezahl von bis zu 20 mg/g aufweist.
5. Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurezahl des Alkydharzes **B** maximal 3 mg/g beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung von Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - im ersten Schritt Massenanteile von
70 % bis 95 % eines C₁-C₄ -Alkoxypolyäthylenglykols **Bba** mit einer gewichtsmittleren molaren Masse M_w von 500 g/mol bis 4000g/mol, und
5 % bis 30 % eines cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrids **Bbb** in einem

- Stoffmengenverhältnis von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol gemischt werden, und in Gegenwart eines Katalysators unter Öffnung des Säureanhydrids zu einem Addukt **Bb** umgesetzt werden,
- im zweiten Schritt ein Massenanteil von 40 bis 75 % des Addukts **Bb** mit einem Massenanteil von 25 bis 60 % des Alkydharzes **Ba** verestert wird, wobei die Summe der genannten Massenanteile in der Reaktionsmischung 100 % ergibt, unter Bildung eines Alkydharzes **B**,
 - im dritten Schritt das Alkydharz **B** mit Wasser gemischt wird, wobei in der Mischung ein Massenanteil des Alkydharzes von 30 bis 60 % vorliegt, und die Mischung eine dynamische Viskosität, gemessen bei 23 °C und einem Schergefälle von 100 s^{-1} , von 5 Pa·s bis 50 Pa·s aufweist, und
 - im vierten Schritt das Alkydharz **A** mit der Mischung von Wasser und dem Alkydharz **B** aus dem dritten Schritt bei einer Temperatur unter 100 °C mischt und die resultierende Alkydharzemulsion durch Zugabe von Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 40 % bis 75 % und einer dynamischen Viskosität von 200 mPa·s bis 3000 mPa·s verdünnt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Schritt die Menge der Reaktanden so gewählt wird, daß die Säurezahl des Alkydharzes **B** maximal 3 mg/g beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Masse des Alkydharzes **A** zur Masse des Alkydharzes **B** 70 : 30 kg/kg bis 95 : 5 kg/kg beträgt.
9. Verwendung von Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1 zur Herstellung von wasserverdünnbare Lacke oder Lasuren.
10. Verwendung von Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1 als Bindemittel zur Beschichtung von Substraten ausgewählt aus Textilien, mineralischen Materialien, Metallen und Holz.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D167/08 C08G63/60 C08G63/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 092 742 A (SOLUTIA AUSTRIA GMBH) 18 April 2001 (2001-04-18) cited in the application paragraph '0007!; claims 1-10	1-4, 9, 10
A	WO 94/18260 A (DEKKER GERRIT HENDRIK ; PONS DICK ADRIAAN (NL); DSM NV (NL); HENDRI) 18 August 1994 (1994-08-18) cited in the application page 2, lines 30-37; claim 1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 September 2004

Date of mailing of the international search report

08/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sperry, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

T/EP2004/004115

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1092742	A	18-04-2001	AT 407989 B	25-07-2001
			AT 173799 A	15-12-2000
			AT 249488 T	15-09-2003
			DE 50003621 D1	16-10-2003
			DK 1092742 T3	26-01-2004
			EP 1092742 A2	18-04-2001
			US 6469096 B1	22-10-2002
WO 9418260	A	18-08-1994	BE 1007442 A3	04-07-1995
			AU 5892594 A	29-08-1994
			EP 0683802 A1	29-11-1995
			FI 953763 A	08-08-1995
			WO 9418260 A1	18-08-1994
			NO 953086 A	07-08-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004115

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09D167/08 C08G63/60 C08G63/48		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09D C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 092 742 A (SOLUTIA AUSTRIA GMBH) 18. April 2001 (2001-04-18) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0007!; Ansprüche 1-10	1-4, 9, 10
A	WO 94/18260 A (DEKKER GERRIT HENDRIK ; PONS DICK ADRIAAN (NL); DSM NV (NL); HENDRI) 18. August 1994 (1994-08-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 30-37; Anspruch 1	1-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. September 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 08/09/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Sperry, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004115

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1092742 A	18-04-2001	AT 407989 B	25-07-2001
		AT 173799 A	15-12-2000
		AT 249488 T	15-09-2003
		DE 50003621 D1	16-10-2003
		DK 1092742 T3	26-01-2004
		EP 1092742 A2	18-04-2001
		US 6469096 B1	22-10-2002
WO 9418260 A	18-08-1994	BE 1007442 A3	04-07-1995
		AU 5892594 A	29-08-1994
		EP 0683802 A1	29-11-1995
		FI 953763 A	08-08-1995
		WO 9418260 A1	18-08-1994
		NO 953086 A	07-08-1995